

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Masayuki MOTONARI, et al.

GAU:

SERIAL NO: NEW APPLICATION

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: AQUEOUS DISPERSION FOR CHEMICAL MECHANICAL POLISHING

REQUEST FOR PRIORITY



ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS  
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2000-098094	March 31, 2001

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- are submitted herewith
- will be submitted prior to payment of the Final Fee
- were filed in prior application Serial No. filed
- were submitted to the International Bureau in PCT Application Number . Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- (B) Application Serial No.(s)
  - are submitted herewith
  - will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Norman F. Oblon  
Registration No. 24,618

C. Irvin McClelland  
Registration Number 21,124



22850

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 10/98)

日本国特許庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

JCA25 U.S. PTO  
09/820749  
03/30/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

2000年 3月31日

出願番号  
Application Number:

特願2000-098094

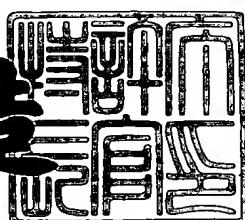
出願人  
Applicant (s):

ジェイエスアール株式会社

2001年 1月19日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3109783

【書類名】 特許願  
 【整理番号】 P1636-8256  
 【提出日】 平成12年 3月31日  
 【あて先】 特許庁長官 殿  
 【国際特許分類】 C07D213/22  
                   C01B 33/12  
                   C01B 15/01  
                   C09K 3/14

## 【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 元成 正之

## 【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 服部 雅幸

## 【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 川橋 信夫

## 【特許出願人】

【識別番号】 000004178

【氏名又は名称】 ジェイエスアール株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100094190

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 小島 清路

【電話番号】 052-682-8361

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 019471

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9808090

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 化学機械研磨用水系分散体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 砥粒と、研磨パッドの劣化を抑える作用を有する有機化合物と、水と、を含有する化学機械研磨用水系分散体において、上記有機化合物は、(1) ピフェノール、(2) ピピリジル、(3) ピニルピリジン、(4) アデニン、(5) 複素五員環を有し、骨格を形成するベンゼン環を有さず、官能基を有する複素環化合物、(6) 複素五員環と骨格を形成するベンゼン環とを有し、硫黄原子を含まない官能基を有する複素環化合物、及び(7) 2個以上のヘテロ原子を有する複素六員環を備え、官能基及び骨格を形成するベンゼン環の少なくとも一方を有する複素環化合物、並びに(1)乃至(7)の各々の誘導体、のうちの少なくとも1種であることを特徴とする化学機械研磨用水系分散体。

【請求項2】 上記複素五員環を有し、骨格を形成するベンゼン環を有さず、官能基を有する複素環化合物が、7-ヒドロキシ-5-アルキル-1, 3, 4-トリアザインドリジン、2-アミノ-1, 3, 4-チアジアゾール、1H-テトラゾール-1-酢酸、5-アルキル-1, 3, 4-チアジアゾール-2-チオール、4-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、5-アミノ-1H-テトラゾール、2-メルカブトチアゾリン、及び4-アミノ-3-ヒドラジノ-5-メルカブト-1, 2, 4-トリアゾールのうちの少なくとも1種であり、上記複素五員環と骨格を形成するベンゼン環とを有し、硫黄原子を含まない官能基を有する複素環化合物が、2-アミノベンゾチアゾール、及び2-アミノ-6-アルキルベンゾチアゾールの少なくとも一方であって、上記2個以上のヘテロ原子を有する複素六員環を備え、官能基及び骨格を形成するベンゼン環の少なくとも一方を有する複素環化合物が、3-アミノ-5, 6-ジアルキル-1, 2, 4-トリアジン、2, 3-ジシアノ-5-アルキルピラジン、2, 4-ジアミノ-6-ジアリルアミノ-1, 3, 5-トリアジン、及びフタラジンのうちの少なくとも1種である請求項1記載の化学機械研磨用水系分散体。

【請求項3】 砥粒と、被研磨面の孔食の発生を抑制する作用を有する有機化合物と、水と、を含有することを特徴とする化学機械研磨用水系分散体。

【請求項4】 上記有機化合物は、(1) ビフェノール、(2) ピピリジル、(3) ピニルピリジン、(4) ヒポキサンチン、(5) グアニン、(6) サリチルアルドキシム、(7) アルキレン基にアミノ基及びヒドロキシル基の少なくとも一方が合計で2個以上結合した化合物、(8) ベンゼン環にアミノ基及びヒドロキシル基の少なくとも一方が合計で2個以上結合した化合物、(9) 複素五員環を有し、骨格を形成するベンゼン環を有さない複素環化合物、(10) 複素五員環と骨格を形成するベンゼン環とを有する複素環化合物、及び(11) 2個以上のヘテロ原子を有する複素六員環を備え、官能基及び骨格を形成するベンゼン環の少なくとも一方を有する複素環化合物、並びに(1)乃至(11)の各々の誘導体、のうちの少なくとも1種である請求項3記載の化学機械研磨用水系分散体。

【請求項5】 上記アルキレン基にアミノ基及びヒドロキシル基の少なくとも一方が合計で2個以上結合した化合物が、フェニレンジアミン、上記ベンゼン環にアミノ基及びヒドロキシル基の少なくとも一方が合計で2個以上結合した化合物が、カテコール及びアミノフェノールの少なくとも一方、上記複素五員環を有し、骨格を形成するベンゼン環を有さない複素環化合物が、7-ヒドロキシ-5-アルキル-1, 3, 4-トリアザインドリジン、2-アミノ-1, 3, 4-チアジアゾール、1-(2-ジアルキルアミノエチル)-5-メルカプトテトラゾール、ビスミューチオール、5-アルキル-1, 3, 4-チアジアゾール-2-チオール、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、4-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、5-アミノ-1H-テトラゾール、及びトリアゾールのうちの少なくとも1種、上記複素五員環と骨格を形成するベンゼン環とを有する複素環化合物が、5-アルキル-1H-ベンゾトリアゾール、2-(2-ベンゾトリアゾリル)-p-クレゾール、2, 1, 3-ベンゾチアジアゾール、ベンズイミダゾール、ベンゾトリアゾール、メルカプトベンゾチアゾール、及びベンゾフロキサンのうちの少なくとも1種、上記2個以上のヘテロ原子を有する複素環化合物が、ベンゾグアナミン、フタラジン、及びチオシアヌル酸のうちの少なくとも1種である請求項4記載の化学機械研磨用水系分散体。

【請求項6】 磁粒と、被研磨面の段差を平坦化する作用を有する有機化合物と、水と、を含有することを特徴とする化学機械研磨用水系分散体。

【請求項7】 上記有機化合物は、(1)ビフェノール、(2)ビピリジル、(3)ビニルピリジン、(4)サリチルアルドキシム、(5)アルキレン基にアミノ基及びヒドロキシル基の少なくとも一方が合計で2個以上結合した化合物、(6)ベンゼン環にアミノ基及びヒドロキシル基の少なくとも一方が合計で2個以上結合した化合物、(7)複素五員環を有し、骨格を形成するベンゼン環を有さず、官能基を有する複素環化合物、(8)複素五員環と骨格を形成するベンゼン環とを有し、官能基を有する複素環化合物、及び(9)2個以上のヘテロ原子を有する複素六員環を備え、官能基及び骨格を形成するベンゼン環の少なくとも一方を有する複素環化合物、並びに(1)乃至(9)の各々の誘導体、のうちの少なくとも1種である請求項6記載の化学機械研磨用水系分散体。

【請求項8】 上記アルキレン基にアミノ基及びヒドロキシル基の少なくとも一方が合計で2個以上結合した化合物が、フェニレンジアミン、上記ベンゼン環にアミノ基及びヒドロキシル基の少なくとも一方が合計で2個以上結合した化合物が、カテコール及びアミノフェノールの少なくとも一方、上記複素五員環を有し、骨格を形成するベンゼン環を有さず、官能基を有する複素環化合物が、7-ヒドロキシ-5-アルキル-1,3,4-トリアザインドリジン、2-アミノ-1,3,4-チアジアゾール、4,5-ジシアノイミダゾール、5-アルキル-1,3,4-チアジアゾール-2-チオール、1-フェニル-5-メルカプト-1H-テトラゾール、2-アミノ-4,5-ジシアノ-1H-イミダゾール、4-アミノ-1,2,4-トリアゾール、5-アミノ-1H-テトラゾール、3-メルカプト-4-メチル-4H-1,2,4-トリアゾール、及び1H-テトラゾールのうちの少なくとも1種、複素五員環と骨格を形成するベンゼン環とを有し、官能基を有する複素環化合物が、メルカプトベンゾチアゾール、ベゾフロキサン、及び2,1,3-ベンゾチアジアゾールのうちの少なくとも1種、上記2個以上のヘテロ原子を有する複素六員環を備え、官能基及び骨格を形成するベンゼン環の少なくとも一方を有する複素環化合物が、フタラジンである請求項7記載の化学機械研磨用水系分散体。

【請求項9】 砥粒と、研磨パッドの劣化を抑える作用及び被研磨面の孔食の発生を抑制する作用を併せ有する有機化合物と、水と、を含有することを特徴とする化学機械研磨用水系分散体。

【請求項10】 砥粒と、研磨パッドの劣化を抑える作用及び被研磨面の段差を平坦化する作用を併せ有する有機化合物と、水と、を含有することを特徴とする化学機械研磨用水系分散体。

【請求項11】 砥粒と、被研磨面の孔食の発生を抑制する作用及び被研磨面の段差を平坦化する作用を併せ有する有機化合物と、水と、を含有することを特徴とする化学機械研磨用水系分散体。

【請求項12】 砥粒と、研磨パッドの劣化を抑える作用、被研磨面の孔食の発生を抑制する作用及び被研磨面の段差を平坦化する作用を併せ有する有機化合物と、水と、を含有することを特徴とする化学機械研磨用水系分散体。

【請求項13】 上記有機化合物は、(1) ビフェノール、(2) ビピリジル、(3) ビニルピリジン、(4) ヒポキサンチン、(5) アデニン、(6) グアニン、(7) サリチルアルドキシム、(8) クペロン、(9) システイン、(10) チオ尿素、(11) アルキレン基にアミノ基及びヒドロキシル基の少なくとも一方が合計で2個以上結合した化合物、(12) ベンゼン環にアミノ基及びヒドロキシル基の少なくとも一方が合計で2個以上結合した化合物、(13) 複素五員環を有し、骨格を形成するベンゼン環を有さない複素環化合物、(14) 複素五員環と骨格を形成するベンゼン環とを有する複素環化合物、及び(15) 2個以上のヘテロ原子を有する複素六員環化合物、並びに(1)乃至(15)の各々の誘導体、のうちの少なくとも1種である請求項9乃至12のうちのいずれか1項に記載の化学機械研磨用水系分散体。

【請求項14】 上記有機化合物は、(1) ビフェノール、(2) ビピリジル、(3) ビニルピリジン、(4) ヒポキサンチン、(5) アデニン、(6) グアニン、(7) 複素五員環を有し、骨格を形成するベンゼン環を有さず、官能基を有する複素環化合物、(8) 複素五員環と骨格を形成するベンゼン環とを有し、硫黄原子を除く官能基を有する複素環化合物、及び(9) 2個以上のヘテロ原子を有する複素六員環を備え、官能基及び骨格を形成するベンゼン環の少なくと

も一方を有する複素環化合物、並びに(1)乃至(9)の各々の誘導体、のうちの少なくとも1種である請求項13記載の化学機械研磨用水系分散体。

【請求項15】 上記有機化合物は、ビピリジル、ビフェノール、ビニルピリジン、サリチルアルドキシム、7-ヒドロキシ-5-アルキル-1,3,4-トリアザインドリジン、2-アミノ-1,3,4-チアジアゾール、5-アルキル-1,3,4-チアジアゾール-2-チオール、4-アミノ-1,2,4-トリアゾール、フタラジン、及び5-アミノ-H-テトラゾールのうちの少なくとも1種である請求項9又は10記載の化学機械研磨用水系分散体。

【請求項16】 上記有機化合物は、ビピリジル、ビフェノール、ビニルピリジン、サリチルアルドキシム、7-ヒドロキシ-5-アルキル-1,3,4-トリアザインドリジン、2-アミノ-1,3,4-チアジアゾール、5-アルキル-1,3,4-チアジアゾール-2-チオール、4-アミノ-1,2,4-トリアゾール、フタラジン、5-アミノ-H-テトラゾール、メルカプトベンゾチアゾール、ベンゾフロキサン、2,1,3-ベンゾチアジアゾール、カテコール、及びアミノフェノールのうちの少なくとも1種である請求項11記載の化学機械研磨用水系分散体。

【請求項17】 上記有機化合物は、7-ヒドロキシ-5-アルキル-1,3,4-トリアザインドリジン、2-アミノ-1,3,4-チアジアゾール、5-アルキル-1,3,4-チアジアゾール-2-チオール、4-アミノ-1,2,4-トリアゾール、フタラジン及び5-アミノ-H-テトラゾールのうちの少なくとも1種である請求項12記載の化学機械研磨用水系分散体。

【請求項18】 下記の条件で銅膜を化学機械研磨した場合に、該化学機械研磨を10回繰り返した際の1回目の研磨速度( $S_1$ )と10回目の研磨速度( $S_{10}$ )との比( $S_{10}/S_1$ )が0.9以上である請求項1乃至17のうちのいずれか1項に記載の化学機械研磨用水系分散体。

研磨条件：加重；0.03MPa、定盤回転数；50rpm、水系分散体の供給速度；150ml/min、研磨時間；1分、研磨パッド；多孔質ポリウレタン製

【請求項19】 上記金属膜が銅膜である請求項1乃至18のうちのいずれか1項に記載の化学機械研磨用水系分散体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、特に、銅等の金属膜の研磨に有用な化学機械研磨用水系分散体（以下、「水系分散体」ということもある。）に関する。更に詳しくは、本発明は、（1）研磨を繰り返し行った場合の研磨パッドの劣化が抑えられる、（2）被研磨面の孔食の発生が抑制される、（3）被研磨面の段差が平坦化される、のうちの少なくとも1種の作用を有し、金属膜等を効率的に研磨することができる水系分散体に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

半導体装置の集積度の向上、多層配線化などにともない、被加工膜等の研磨に化学機械研磨の技術が導入されている。これはプロセスウェハ上の絶縁膜に形成された孔、溝などに、タンクステン、アルミニウム、銅等の配線材料を埋め込んだ後、研磨することにより、余剰の配線材料を除去し、配線を形成するものである。この研磨技術においては、化学的作用と機械的な研磨とを効果的に組み合わせることが必要である。化学的作用を抑え、アルミナ或いはジルコニア等の無機粒子からなる硬い砥粒を用いた場合は、初期の研磨速度の大きい研磨剤とすることができる。また、この研磨剤の化学的作用を強くすることによって、より研磨速度の大きい研磨剤とすることができる。

## 【0003】

特開平8-83780号公報には、ディッシング等の発生が抑制され、大きな研磨速度で信頼性の高い導体膜を形成することができる研磨剤が記載されている。この研磨剤には、ベンゾトリアゾール等の化学試薬が含有されている。更に、特開平10-116804号公報には、被研磨面への銅の再付着を防止することにより、効率よく平坦化を行うことができる研磨剤が開示されている。この研磨剤には、ベンゾトリアゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾイミダゾール等が配合されている。

## 【0004】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかし、化学的作用を抑え、硬い砥粒を用いた場合は、研磨を繰り返し行った場合に、研磨残渣等が研磨パッド表面の開放孔に堆積する等によって研磨パッドが劣化し、研磨速度が経時的に低下するとの問題がある。また、化学的作用が強すぎる場合は、被研磨面に孔食が発生し易くなる。更に、埋め込まれた配線材料が、配線が形成される前に十分な平坦化されていない場合は、局所的にディッシング及びエロージョンが大きくなり、精度の高い良好な仕上げ面を得ることができないことがある。また、上記の特許公報では、本発明における被研磨面の孔食の発生を抑制する作用、或いは配線形成前に銅膜等の表面を平坦化しておく必要性等は明確には意識されておらず、特に、研磨パッドの劣化防止の作用も含め、これらの作用のうちの2種以上を併せ備える研磨剤については開示も、示唆もされていない。

## 【0005】

本発明は、上記の従来の問題を解決するものであり、初期の研磨速度が十分に大きく、且つ研磨を繰り返し行った後も、（1）研磨パッドの劣化が抑えられ、十分な研磨速度が維持される、（2）被研磨面の孔食の発生が抑制される、（3）被研磨面の段差が平坦化され、精度の高い良好な仕上げ面を形成することができる、のうちの少なくとも1種、特に2種以上の作用、効果が得られる化学機械研磨用水系分散体を提供することを目的とする。

## 【0006】

## 【課題を解決するための手段】

本発明の化学機械研磨用水系分散体は、砥粒と、研磨パッドの劣化を抑える作用を有する前記の有機化合物と、水と、を含有することを特徴とする。

また、本発明の化学機械研磨用水系分散体は、砥粒と、被研磨面の孔食の発生を抑制する作用を有する有機化合物と、水と、を含有することを特徴とし、又は砥粒と、被研磨面の段差を平坦化する作用を有する有機化合物と、水と、を含有することを特徴とする。

更に、本発明の化学機械研磨用水系分散体は、研磨パッドの劣化を抑える作用、被研磨面の孔食の発生を抑制する作用、及び被研磨面の段差を平坦化する作用

、のうちの少なくとも2種の作用を併せ有する有機化合物と、水と、を含有することを特徴とする。

【0007】

尚、被研磨面の段差を平坦化するとは、化学機械研磨時の断面を模式的に示す図1において、シリコンウェハ等のウェハ上の絶縁膜に形成された孔、溝などに埋め込まれた銅等の配線材料（厚さ；t）の表面に形成された研磨前の段差（T<sub>0</sub>）が、配線材料を80%研磨（即ち、絶縁膜上の配線材料の厚さが0.2tとなる。）した場合に、T<sub>1</sub>/T<sub>0</sub>=0~0.2（T<sub>1</sub>は研磨後の段差である。）であることを意味する。このT<sub>1</sub>/T<sub>0</sub>は0~0.1、特に0~0.05であることが好ましい。

【0008】

これらの水系分散体により、超LSI等の半導体装置の製造過程において、半導体基板上に設けられる各種の被加工膜を研磨することができる。被加工膜としては、純タンクスチレン膜、純アルミニウム膜、或いは純銅膜等の他、タンクスチレン、アルミニウム、銅等と他の金属との合金からなる膜などが挙げられる。また、タンタル、チタン等の金属からなるバリアメタル層を挙げることもできる。本発明の水系分散体に含有される特定の作用を有する有機化合物は、銅との親和性が高いため、この水系分散体は、特に、銅の研磨において有用である。尚、この銅には、純銅ばかりでなく、銅-シリコン、銅-アルミニウム等、95質量%以上の銅を含有する合金も含まれる。

【0009】

本発明は、研磨パッドの劣化を抑える作用を有する「有機化合物」として、下記の特定の化合物を使用し得ることを明らかにするものである。

この有機化合物としては、ビフェノール、（2）ビピリジル、（3）ビニルピリジン、（4）アデニン、（5）7-ヒドロキシ-5-アルキル-1,3,4-トリアザインドリジン、2-アミノ-1,3,4-チアジアゾール、1H-テトラゾール-1-酢酸、5-アルキル-1,3,4-チアジアゾール-2-チオール、4-アミノ-1,2,4-トリアゾール、5-アミノ-1H-テトラゾール、2-メルカプトチアゾリン、及び4-アミノ-3-ヒドラジノ-5-メルカプ

ト-1, 2, 4-トリアゾール、(6) 2-アミノベンゾチアゾール、及び2-アミノ-6-アルキルベンゾチアゾール、並びに(7) 3-アミノ-5, 6-ジアルキル-1, 2, 4-トリアジン、2, 3-ジシアノ-5-アルキルピラジン、2, 4-ジアミノ-6-ジアリルアミノ-1, 3, 5-トリアジン、及びフタラジンのうちの少なくとも1種を使用することができる。

#### 【0010】

この研磨パッドの劣化が抑えられる作用は、下記の条件で銅膜を化学機械研磨した場合に、研磨を10回繰り返した際の1回目の研磨速度( $S_1$ )と10回目の研磨速度( $S_{10}$ )との比( $S_{10}/S_1$ )が0.9以上であることにより評価することができる。この $S_{10}/S_1$ は、特に0.95以上、更には0.98以上とすることができる。

研磨条件：加重；0.03MPa、定盤回転数；50rpm、水系分散体の供給速度；150ml/分、研磨時間；1分、研磨パッド；多孔質ポリウレタン製

#### 【0011】

本発明は、被研磨面の孔食の発生を抑制する作用を有する「有機化合物」として、下記の特定の化合物を使用し得ることを明らかにするものである。

この有機化合物としては、(1) ビフェノール、(2) ビピリジル、(3) ビニルピリジン、(4) ヒポキサンチン、(5) グアニン、(6) サリチルアルドキシム、(7) フェニレンジアミン、(8) カテコール、アミノフェノール、(9) 7-ヒドロキシ-5-アルキル-1, 3, 4-トリアザインドリジン、2-アミノ-1, 3, 4-チアジアゾール、1-(2-ジアルキルアミノエチル)-5-メルカプトテトラゾール、ビスミューチオール、5-アルキル-1, 3, 4-チアジアゾール-2-チオール、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、4-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、5-アミノ-1H-テトラゾール、及びトリアゾール、(10) 5-アルキル-1H-ベンゾトリアゾール、2-(2-ベンゾトリアゾリル)-p-クレゾール、2, 1, 3-ベンゾチアジアゾール、ベンズイミダゾール、ベンゾトリアゾール、メルカプトベンゾチアゾール、及びベンゾフロキサン、並びに(11) ベンゾグアナミン、フタラジン、及びチオシアヌル酸のうちの少なくとも1種を使用することができる。

## 【0012】

本発明は、被研磨面の段差を平坦化する作用を有する「有機化合物」として、下記の特定の化合物を使用し得ることを明らかにするものである。

この有機化合物としては、(1)ビフェノール、(2)ビピリジル、(3)ビニルピリジン、(4)サリチルアルドキシム、(5)フェニレンジアミン、(6)カテコール、アミノフェノール、(7)7-ヒドロキシ-5-アルキル-1,3,4-トリアザインドリジン、2-アミノ-1,3,4-チアジアゾール、4,5-ジシアノイミダゾール、5-アルキル-1,3,4-チアジアゾール-2-チオール、1-フェニル-5-メルカプト-1H-テトラゾール、2-アミノ-4,5-ジシアノ-1H-イミダゾール、4-アミノ-1,2,4-トリアゾール、5-アミノ-1H-テトラゾール、3-メルカプト-4-メチル-4H-1,2,4-トリアゾール、及び1H-テトラゾール、(8)メルカプトベンゾチアゾール、ベゾフロキサン、及び2,1,3-ベンゾチアジアゾール、並びに(9)フタラジンのうちの少なくとも1種を使用することができる。

## 【0013】

本発明は、[1]研磨パッドの劣化を抑える作用及び被研磨面の孔食の発生を抑制する作用を併せ有する「有機化合物」、[2]研磨パッドの劣化を抑える作用及び被研磨面の段差を平坦化する作用を併せ有する「有機化合物」、[3]被研磨面の孔食の発生を抑制する作用及び被研磨面の段差を平坦化する作用を併せ有する「有機化合物」、並びに[4]研磨パッドの劣化を抑える作用、被研磨面の孔食の発生を抑制する作用及び被研磨面の段差を平坦化する作用を併せ有する「有機化合物」として、下記の特定の化合物を使用し得ることを明らかにするものである。

## 【0014】

この有機化合物としては、(1)ビフェノール、(2)ビピリジル、(3)ビニルピリジン、(4)ヒポキサンチン、(5)アデニン、(6)グアニン、(7)サリチルアルドキシム、(8)クペロン、(9)システイン、(10)チオ尿素、(11)アルキレン基にアミノ基及びヒドロキシル基の少なくとも一方が合計で2個以上結合した化合物、(12)ベンゼン環にアミノ基及びヒドロキシル

基の少なくとも一方が合計で2個以上結合した化合物、(13)複素五員環を有し、骨格を形成するベンゼン環を有さない複素環化合物、(14)複素五員環と骨格を形成するベンゼン環とを有する複素環化合物、及び(15)2個以上のヘテロ原子を有する複素六員環化合物、並びに(1)乃至(15)の各々の誘導体、のうちの少なくとも1種を使用することができる。

## 【0015】

本発明は、研磨パッドの劣化を抑える作用及び被研磨面の孔食の発生を抑制する作用を併せ有する「有機化合物」、並びに研磨パッドの劣化を抑える作用及び被研磨面の段差を平坦化する作用を併せ有する「有機化合物」として、下記の特定の化合物が特に好ましいことを明らかにするものである。

この好ましい有機化合物としては、ビピリジル、ピフェノール、ビニルピリジン、サリチルアルドキシム、7-ヒドロキシ-5-アルキル-1,3,4-トリアザインドリジン、2-アミノ-1,3,4-チアジアゾール、5-アルキル-1,3,4-チアジアゾール-2-チオール、4-アミノ-1,2,4-トリアゾール、フタラジン、及び5-アミノ-H-テトラゾールのうちの少なくとも1種を使用することができる。

## 【0016】

本発明は、被研磨面の孔食の発生を抑制する作用及び被研磨面の段差を平坦化する作用を併せ有する「有機化合物」として、下記の特定の化合物が特に好ましいことを明らかにするものである。

この好ましい有機化合物としては、ビピリジル、ピフェノール、ビニルピリジン、サリチルアルドキシム、7-ヒドロキシ-5-アルキル-1,3,4-トリアザインドリジン、2-アミノ-1,3,4-チアジアゾール、5-アルキル-1,3,4-チアジアゾール-2-チオール、4-アミノ-1,2,4-トリアゾール、フタラジン、5-アミノ-H-テトラゾール、メルカプトベンゾチアゾール、ベンゾフロキサン、2,1,3-ベンゾチアジアゾール、カテコール、及びアミノフェノールのうちの少なくとも1種を使用することができる。

## 【0017】

本発明は、研磨パッドの劣化を抑える作用、被研磨面の孔食の発生を抑制する

作用及び被研磨面の段差を平坦化する作用を併せ有する「有機化合物」として、下記の特定の化合物が特に好ましいことを明らかにするものである。

この好ましい有機化合物としては、7-ヒドロキシ-5-アルキル-1, 3, 4-トリアザインドリジン、2-アミノ-1, 3, 4-チアジアゾール、5-アルキル-1, 3, 4-チアジアゾール-2-チオール、4-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、フタラジン及び5-アミノ-H-テトラゾールのうちの少なくとも1種を使用することができる。

#### 【0018】

これらの有機化合物は、水系分散体を100部とした場合に、0.001~5部含有させることができ、特に0.005~3部、更には0.05~2部含有させることが好ましい。有機化合物の含有量が0.001部未満では研磨パットの劣化、被研磨面の孔食の発生及び被研磨面の平坦化の効果が十分に得られないことがある。一方、5部を越えて含有させても、それ以上の優れた作用はえられず、5部を越えて含有させる必要はない。

#### 【0019】

本発明は、「砥粒」として、無機粒子、有機粒子及び有機無機複合粒子を使用し得ることを明らかにするものである。

無機粒子としては、シリカ、アルミナ、セリア、チタニア、ジルコニア、酸化鉄及び酸化マンガン等のケイ素又は金属元素の酸化物からなる粒子を用いることができる。

#### 【0020】

有機粒子としては、(1)ポリスチレン及びスチレン系共重合体、(2)ポリメチルメタクリレート等の(メタ)アクリル樹脂及びアクリル系共重合体、(3)ポリ塩化ビニル、ポリアセタール、飽和ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリカーボネート、フェノキシ樹脂、並びに(4)ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリ-4-メチル-1-ペンテン等のポリオレフィン及びオレフィン系共重合体などの熱可塑性樹脂からなる粒子を使用することができる。

#### 【0021】

また、この有機粒子として、ステレン、メチルメタクリレート等と、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート等とを共重合させて得られる、架橋構造を有する重合体からなるものを用いることもできる。この架橋の程度によって有機粒子の硬度を調整することができる。

更に、フェノール樹脂、ウレタン樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、アルキッド樹脂及び不飽和ポリエステル樹脂等の熱硬化性樹脂からなる有機粒子を使用することもできる。

これらの無機粒子及び有機粒子は、それぞれ1種のみを使用してもよいし、2種以上を併用することもできる。

#### 【0022】

砥粒としては有機無機複合粒子を使用することもできる。有機無機複合粒子は、有機粒子と無機粒子とが、研磨時、容易に分離しない程度に一体に形成されればよく、その種類、構成等は特に限定されない。

この複合粒子としては、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート等の重合体粒子の存在下、アルコキシシラン、アルミニウムアルコキシド、チタンアルコキシド等を重縮合させ、重合体粒子の少なくとも表面に、ポリシロキサン等が結合されてなるものを使用することができる。なお、生成する重縮合体は、重合体粒子が有する官能基に直接結合されていてもよいし、シランカップリング剤等を介して結合されていてもよい。

#### 【0023】

また、この重縮合体は必ずしも重合体粒子に化学的に結合される必要はなく、特に、三次元的に成長した重縮合体が、重合体粒子の表面に物理的に保持されている状態であってもよい。また、アルコキシシラン等に代えてシリカ粒子、アルミナ粒子等を用いることもできる。これらはポリシロキサン等と絡み合って保持されていてもよいし、それらが有するヒドロキシル基等の官能基により重合体粒子に化学的に結合されていてもよい。

#### 【0024】

複合粒子としては、符号の異なるゼータ電位を有する有機粒子と無機粒子とを含む水分散体において、これら粒子が静電力により結合されてなるものを使用す

ることもできる。

重合体粒子のゼータ電位は、全pH域、或いは低pH域を除く広範な領域に渡って負であることが多いが、カルボキシル基、スルホン酸基等を有する重合体粒子とすることによって、確実に負のゼータ電位を有する重合体粒子とすることができる。また、アミノ基等を有する重合体粒子とすることにより、特定のpH域において正のゼータ電位を有する重合体粒子とすることもできる。

一方、無機粒子のゼータ電位はpH依存性が高く、この電位が0となる等電点を有し、その前後でゼータ電位の符号が逆転する。

#### 【0025】

従って、特定の有機粒子と無機粒子とを組み合わせ、それらのゼータ電位が逆符号となるpH域で混合することによって、静電力により有機粒子と無機粒子とを一体に複合化することができる。また、混合時、ゼータ電位が同符号であっても、その後、pHを変化させ、ゼータ電位を逆符号とすることによって、有機粒子と無機粒子とを一体とすることもできる。

#### 【0026】

更に、この複合粒子としては、このように静電力により一体に複合化された粒子の存在下、前記のようにアルコキシラン、アルミニウムアルコキシド、チタンアルコキシド等を重縮合させ、この粒子の少なくとも表面に、更にポリシロキサン等が結合されて複合化されてなるものを使用することもできる。

これらの複合粒子は1種のみを使用してもよいし、2種以上を併用することもできる。また、複合粒子と、無機粒子及び有機粒子の少なくとも一方とを併用することもできる。

#### 【0027】

砥粒の平均粒子径は0.005~3μmであることが好ましい。この平均粒子径が0.005μm未満では、十分に研磨速度の大きい水系分散体を得ることができないことがある。一方、砥粒の平均粒子径が3μmを超える場合は、砥粒が沈降し、分離してしまって、安定な水系分散体とすることが容易ではない。この平均粒子径は0.01~1.0μm、更には0.05~0.7μmであることがより好ましい。この範囲の平均粒子径を有する砥粒であれば、十分な研磨速度を

有し、且つ粒子の沈降、及び分離を生ずることのない、安定な化学機械研磨用水系分散体とすることができる。尚、この平均粒子径は、透過型電子顕微鏡によつて観察することにより測定することができる。

#### 【0028】

また、磁粒の含有量は、水系分散体を100質量部（以下、「部」と略記する。）とした場合に、0.3～1.5部とすることができます、特に0.5～8部、更には3～6部とすることが好ましい。磁粒の含有量が0.3部未満では研磨速度が不十分となり、一方、1.5部を超えて含有させた場合はコスト高になるとともに、水系分散体の安定性が低下するため好ましくない。

#### 【0029】

これら磁粒として機能する無機粒子、有機粒子及び複合粒子の形状は球状であることが好ましい。この球状とは、鋭角部分を有さない略球形のものも意味し、必ずしも真球に近いものである必要はない。球状の磁粒を用いることにより、十分な速度で研磨することができるとともに、被研磨面におけるスクラッチの発生を抑えることができる。

#### 【0030】

水系分散体のpHは2～12とすることができます、3～11、特に5～10の範囲に調整することが好ましい。このpHの調整は硝酸、硫酸等の酸、或いは水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、アンモニア等のアルカリによって行うことができる。水系分散体のpHが2未満であると、銅等の被加工膜に対するエッチングの作用が強いため、ディッシング及びエロージョン等が発生することがある。一方、このpHが12を越えると、層間絶縁膜が過度に研磨され、良好な配線パターンが得られないとの問題が生じる場合がある。

#### 【0031】

本発明の化学機械研磨用水系分散体に酸を含有させることにより、分散性、安定性及び研磨速度をより向上させることができます。この酸は特に限定されず、有機酸、無機酸のいずれも使用することができる。有機酸としては、パラトルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、イソブレンスルホン酸、グルコン酸、乳酸、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸、グリコール酸、マロン酸、ギ酸、シユウ

酸、コハク酸、フマル酸、マレイン酸及びフタル酸等が挙げられる。これらの有機酸は1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用することもできる。また、無機酸としては、硝酸、塩酸及び硫酸等が挙げられ、これら無機酸も1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用することもできる。更に、有機酸と無機酸とを併用することもできる。

#### 【0032】

これらの酸は、水系分散体を100部とした場合に、0.01~5部含有させることができ、特に0.1~3部、更には0.3~2部含有させることが好ましい。酸の含有量が0.01~5部の範囲であれば、分散性に優れ、十分に安定な水系分散体とすることことができ、研磨速度がより向上するため好ましい。

#### 【0033】

被加工膜が金属からなる場合は、水系分散体にエッティングが過度にならない範囲で酸化剤を配合することにより、研磨速度を大幅に向上させることができる。この酸化剤としては、被加工面の電気化学的性質等により、例えば、Pourbaix線図によって適宜のものを選択して使用することができる。

#### 【0034】

酸化剤としては、過酸化水素、過酢酸、過安息香酸、tert-ブチルハイドロバーオキサイド等の有機過酸化物、過マンガン酸カリウム等の過マンガン酸化合物、重クロム酸カリウム等の重クロム酸化合物、ヨウ素酸カリウム等のハロゲン酸化合物、硝酸及び硝酸鉄等の硝酸化合物、過塩素酸等の過ハロゲン酸化合物、フェリシアン化カリウム等の遷移金属塩、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩並びにヘテロポリ酸等が挙げられる。これらの酸化剤のうちでは、金属元素を含有せず、分解生成物が無害である過酸化水素及び有機過酸化物が特に好ましい。これらの酸化剤を含有させることにより、研磨速度をより大きく向上させることができる。

#### 【0035】

酸化剤の含有量は、水系分散体を100部とした場合に、10部以下とすることができる、特に0.01~5部、更には0.05~2部とすることが好ましい。酸化剤は、10部含有させれば十分に研磨速度を向上させることができ、10部

を越えて多量に含有させる必要はない。

【0036】

また、この水系分散体には、上記の酸化剤の他、必要に応じて各種の添加剤を配合することができる。それによって分散状態の安定性を更に向上させたり、研磨速度を高めたり、2種以上の被加工膜等、硬度の異なる被加工膜の研磨に用いた場合の研磨速度の差異を調整したりすることができる。具体的には、有機酸若しくは無機酸を配合することによって、より安定性の高い水系分散体とすることができます。有機酸としてはギ酸、酢酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸及び安息香酸等を使用することができる。無機酸としては硝酸、硫酸及びリン酸等を用いることができる。この安定性を高めるために使用する酸としては、特に、有機酸が好ましい。尚、これらの酸は研磨速度を高める作用をも併せ有する。

【0037】

これらの酸或いはアルカリ金属の水酸化物及びアンモニア等を配合し、pHを調整することによっても、水系分散体の分散性及び安定性を向上させることができます。アルカリ金属の水酸化物としては、前記の水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムの他、水酸化ルビジウム及び水酸化セシウム等を使用することができる。水系分散体のpHを調整することにより、研磨速度を高めることもでき、被加工面の電気化学的性質、砥粒の分散性、安定性、並びに研磨速度を勘案しつつ、砥粒が安定して存在し得る範囲内で適宜pHを設定することが好ましい。

【0038】

水系分散体には、過酸化水素等の酸化剤の機能を促進する作用を有し、研磨速度をより向上させることができる多価金属イオンを含有させることもできる。

この多価金属イオンとしては、アルミニウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ゲルマニウム、ジルコニウム、モリブデン、錫、アンチモン、タンタル、タングステン、鉛及びセリウム等の金属のイオンが挙げられる。これらは1種のみであってもよいし、2種以上の多価金属イオンが併存していてもよい。

多価金属イオンの含有量は、水系分散体に対して3000ppm以下とすることができる、特に10~2000ppmとすることができます。

## 【0039】

この多価金属イオンは、多価金属元素を含む硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩等の塩或いは錯体を水系媒体に配合して生成させることができ、多価金属元素の酸化物を配合して生成させることもできる。また、水系媒体に配合され、1価の金属イオンが生成する化合物であっても、このイオンが酸化剤により多価金属イオンになるものを使用することもできる。各種の塩及び錯体のうちでは、研磨速度を向上させる作用に特に優れる硝酸鉄が好ましい。

## 【0040】

## 【発明の実施の形態】

以下、実施例によって本発明を更に詳しく説明する。

## [1] 無機磁粒又は複合粒子からなる磁粒を含む水分散体の調製

## (1) 無機磁粒を含む水分散体の調製

## (a) ヒュームド法シリカ粒子又はヒュームド法アルミナ粒子を含む水分散体の調製

ヒュームド法シリカ粒子（日本エロジル株式会社製、商品名「エロジル#50」）、又はヒュームド法アルミナ粒子（デグサ社製、商品名「Aluminium Oxide C」）のそれぞれ2kgを、イオン交換水6.7kgに超音波分散機によって分散させ、孔径5μmのフィルタによって濾過し、ヒュームド法シリカ粒子又はヒュームド法アルミナ粒子を含有する水分散体を調製した。

## 【0041】

## (b) コロイダルシリカを含む水分散体の調製

容量2リットルのフラスコに、25質量%アンモニア水70g、イオン交換水40g、エタノール175g及びテトラエトキシシラン21gを投入し、180rpmで攪拌しながら60℃に昇温し、この温度のまま2時間攪拌を継続した後、冷却し、平均粒径が0.23μmのコロイダルシリカ／アルコール分散体を得た、次いで、エバポレータにより、この分散体に80℃の温度でイオン交換水を添加しながらアルコール分を除去する操作を数回繰り返し、分散体中のアルコールを除き、固形分濃度が8質量%の水分散体を調製した。

## 【0042】

## (2) 複合粒子からなる砥粒を含む水分散体の調製

## ①重合体粒子を含む水分散体

メチルメタクリレート90部、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート（新中村化学工業株式会社製、商品名「NKエステルM-90G」、#400）5部、4-ビニルピリジン5部、アゾ系重合開始剤（和光純薬株式会社製、商品名「V50」）2部、及びイオン交換水400部を、容量2リットルのフラスコに投入し、窒素ガス雰囲気下、攪拌しながら70℃に昇温し、6時間重合させた。これによりアミノ基の陽イオン及びポリエチレングリコール鎖を有する官能基を有し、平均粒子径0.15μmのポリメチルメタクリレート系粒子を含む水分散体を得た。尚、重合収率は95%であった。

## 【0043】

## ②複合粒子を含む水分散体

①において得られたポリメチルメタクリレート系粒子を10質量%含む水分散体100部を、容量2リットルのフラスコに投入し、メチルトリメトキシシラン1部を添加し、40℃で2時間攪拌した。その後、硝酸によりpHを2に調整して水分散体(a)を得た。また、コロイダルシリカ（日産化学株式会社製、商品名「スノーテックスO」）を10質量%含む水分散体のpHを水酸化カリウムにより8に調整し、水分散体(b)を得た。水分散体(a)に含まれるポリメチルメタクリレート系粒子のゼータ電位は+17mV、水分散体(b)に含まれるシリカ粒子のゼータ電位は-40mVであった。

## 【0044】

その後、水分散体(a)100部に水分散体(b)50部を2時間かけて徐々に添加、混合し、2時間攪拌して、ポリメチルメタクリレート系粒子にシリカ粒子が付着した粒子を含む水分散体を得た。次いで、この水分散体に、ビニルトリエトキシシラン2部を添加し、1時間攪拌した後、テトラエトキシシラン1部を添加し、60℃に昇温し、3時間攪拌を継続した後、冷却することにより、複合粒子を含む水分散体を得た。この複合粒子の平均粒子径は180nmであり、ポリメチルメタクリレート系粒子の表面の80%にシリカ粒子が付着していた。

## 【0045】

## 〔2〕化学機械研磨用水系分散体の調製

〔1〕、(1) 及び(2)において調製された水分散体の所定量を容量1リットルのポリエチレン製の瓶に投入し、これに、表1～4に記載の酸又は塩の水溶液を、酸又は塩の各々が表1～4に記載の含有量となるように添加し、十分に攪拌した。その後、攪拌をしながら表1～4に記載の有機化合物及び酸化剤の水溶液を、有機化合物及び酸化剤の各々が表1～4に記載の濃度となるように更に添加した。次いで、水酸化カリウム水溶液又は硝酸によりpHを表1～4のように調整した後、イオン交換水を加え、孔径5μmのフィルタで濾過し、実施例1～16及び比較例1～2の化学機械研磨用水系分散体を得た。

## 【0046】

## 〔3〕水系分散体の性能評価

〔2〕において調製した化学機械研磨用水系分散体を使用し、研磨パッドの劣化、被研磨面の孔食の有無及び平坦化の有無を評価した。研磨パッドの劣化は、研磨を繰り返した場合の研磨速度の変化により評価した。結果を表1～4に併記する。

## (1) 研磨速度

研磨装置としてラップマスター社製の型式「LM-15」(テーブル径；380mm)を使用し、下記の条件で銅膜付きウェハを研磨した。

テーブル回転数及びヘッド回転数；45 rpm、研磨圧力；250 g/cm<sup>2</sup>、水系分散体供給速度；50 cc/分、研磨パッド；ロデール・ニッタ社製、品番IC1000/SUBA400の2層構造

研磨は、3分の研磨を10回、計30分行った。それぞれの研磨の後、ウェハをテーブルから取り外し、水洗し、乾燥して、銅膜の厚さを測定し、下記の式によって研磨速度を算出した。10回の研磨試験の間、研磨パッドのドレッシングは行わなかった。

研磨速度(Å/分) = (研磨前の銅膜の厚さ - 研磨後の銅膜の厚さ) / 研磨時間

## 【0047】

## (2) 被研磨面の孔食の有無

研磨後の銅膜の表面を走査型電子顕微鏡によって観察し、被研磨面の孔食の有無を確認した。

(3) 平坦化の評価

前記の平坦化の定義に従い平坦化度 ( $T_1/T_0$ ) を算出した。  $T_1$ 、 $T_0$  の測定には微細形状測定装置 (KLA-Tencor 社製、型式「P-10」) を用いた。銅膜の研磨量は研磨前後の銅膜の厚さを測定して求めた。

【0048】

尚、(1)、(2) 及び (3) において、評価に用いた銅膜付きウェハは SEMATECH 社製、品番「931 CMP 006」で、平坦化の評価は  $200 \mu\text{m}$  ピッチ (配線幅:  $100 \mu\text{m}$ 、スペーサ幅:  $100 \mu\text{m}$ 、前記の  $t = 15000 \text{ \AA}$ 、 $T_0 = 7000 \text{ \AA}$ ) の個所において行った。。また、(1) 及び (3) において、銅膜の厚さは抵抗率測定機 (NPS 社製、型式「Σ-10」) によりシート抵抗を測定し、このシート抵抗値と銅膜の抵抗率 (文献値) から下記の式によって算出した。

$$\text{銅膜の厚さ (\AA)} = [\text{シート抵抗値} (\Omega / \text{cm}^2) \times \text{銅膜の抵抗率} (\Omega / \text{cm})] \times 10^8$$

【0049】

【表1】

表 1

		実 施 例				
		1	2	3	4	5
砥粒	種類 (部)					5
		#50シリカ				
有機化合物	種類 (部)		ビペリジル		ピペリノール	2-ビニルピリジン
			0.02		0.02	0.1
酸又は塩	種類 (部)			マレイン酸		マロン酸アソモニウム
		1	0.5		1	1
酸化剤	種類 (部)	0.1	0.05		0.1	0.3
pH調整剤	水酸化カリウム		硝酸			水酸化カリウム
		8	5	10.5	8	8.5
研磨速度 (Å/分)	1回目 ( $S_1$ )	1250	1170	1160	1145	1085
	10回目 ( $S_{10}$ )	1240	1170	1165	1140	1070
	( $S_{10}/S_1$ )	0.992	1.000	1.004	0.996	0.986
孔食数① 有無		なし				
平坦化度 ( $T_1/T_0$ )		0	0	0.01	0	0.001

【0050】

【表2】

表2

実施例				比較例
砥粒	種類 (部)	#50シリカ 5	アミナ 3	8 #50シリカ #50シリカ 5
有機化合物	種類 (部)	7-ヒドロキシ-5-メチル-1,3,4-トリアザインドリジン 0.3	0.4	0.2
酸又は塩	種類 (部)	マロン 酸アンモニウム 1	0.5	0.5 マロン酸アンモニウム 1
酸化剤	種類 (部)	過酸化水素 0.3	0.5	過酸化水素 過酸化アンモニウム 0.3
pH調整剤	水酸化カリウム			
pH		8	8.5	8
研磨速度 (A/分)	1回目 ( $S_1$ ) 10回目 ( $S_{10}$ ) ( $S_{10}/S_1$ )	3420 3450 1.009	990 975 0.984	1220 1210 0.992 なし あり
孔食の有無			0	0.330
平坦化度 ( $T_1/T_0$ )		0.002	0.001	0

【0051】

【表3】

		実施例		
砥粒	種類 (部)	9 アルミナ	10 #50シリカ	11 #50シリカ
有機化合物	種類 (部)	4-ビニルビリゾン 0.3	2-ビニルビリゾン 0.6	4-ビニルビリゾン 0.3
酸又は塩	種類 (部)	—	—	—
酸化剤	種類 (部)	過硫酸アンモニウム 0.3	過酸化水素 0.5	過酸化水素 0.5
アンモニア(部)	—	—	0.8	0.9
pH調整剤	水酸化カリウム			
pH	8.1	8.5	8.3	8.1
研磨速度 (Å/分)	1回目 ( $S_1$ ) 10回目 ( $S_{10}$ ) ( $S_{10}/S_1$ )	3200 3190 0.997	3450 3450 1.000	3050 3070 1.007
孔食の有無	なし			
平坦化度 ( $T_1/T_0$ )	0.03	0	0	0.005

【0052】

表4

		実施例		
砥粒		13	14	15
種類	(部)	コロイダルシリカ		複合粒子
		5		5
有機化合物	種類	7-ヒドロキシ-5-メチル-1,3,4-トリアザインドリジン		サリチルアルドキシム
	(部)	0.2	0.3	0.2
酸又は塩	種類	マロン酸アンモニウム		
	(部)	0.5		
酸化剤	種類	過酸化水素		
	(部)	0.3		
イミダゾン120	(部)	—	0.005	—
pH調整剤			水酸化カリウム	
pH			8	
研磨速度	1回目 ( $S_1$ )	3370	3400	3530
	10回目 ( $S_{10}$ )	3360	3410	3550
(A/分)	( $S_{10}/S_1$ )	0.997	1.003	1.006
孔食①有無			なし	
平坦化度 ( $T_1/T_0$ )		0.007	0	0.009
				0.008

【0053】

表1～4の結果によれば、実施例1～16では、有機化合物の種類及び含有量、酸又は塩の種類及び含有量又は含有の有無、酸化剤の種類及び含有量、並びにpHによらず、1回目の研磨と10回目の研磨とでほとんど研磨速度に変化はなく、研磨速度が低下しない、即ち、研磨パッドが劣化しないことが分かる。一方、有機化合物を含有しない比較例1では、10回目の研磨では1回目に比べて研磨速度が1/5程度にまで低下しており、研磨パッドが大きく劣化していることが分かる。

#### 【0054】

また、実施例1～16では、被研磨面の孔食はほとんど観察されず、比較例1では、多数の孔食が発生しているのが確認された。更に、実施例1～16では、平坦化度は実施例9の0.03を除いて0～0.01となっており、銅膜の表面が十分に平坦化されていることが分かる。一方、比較例1では、平坦化度は0.33と実施例9に比べても非常に大きく、平坦化がなされていないことが分かる。

#### 【0055】

尚、図2は実施例6の被研磨面を走査型電子顕微鏡により観察し、撮影した倍率8000倍の写真であり、図3は比較例1の被研磨面の同様の写真である。この図2では、被研磨面における孔食がまったくみられず、一方、特定の有機化合物を含まない比較例1の水系分散体の場合は、図3のように、多数の孔食が発生しており、特定の有機化合物の作用、効果が明瞭に裏付けられている。

#### 【0056】

##### 【発明の効果】

本発明によれば、特定の有機化合物を含有する化学機械研磨用水系分散体とすることにより、繰り返し研磨した場合に、研磨パッドの劣化が抑えられる、被研磨面の孔食の発生が抑制される、被研磨面の平坦化が十分になされる、のうちの少なくとも1種、特に2種の作用、効果が得られ、更にはこれらの3種の作用、効果が併せ得られる。また、本発明の水系分散体は、銅膜の研磨において特に有用であり、精度の高い良好な仕上げ面を形成することができる。

##### 【図面の簡単な説明】

【図1】

被研磨面の平坦化の意味を説明するための模式図である。

【図2】

実施例6の化学機械研磨用水系分散体を用いて研磨した場合の被研磨面の走査型電子顕微鏡写真である。

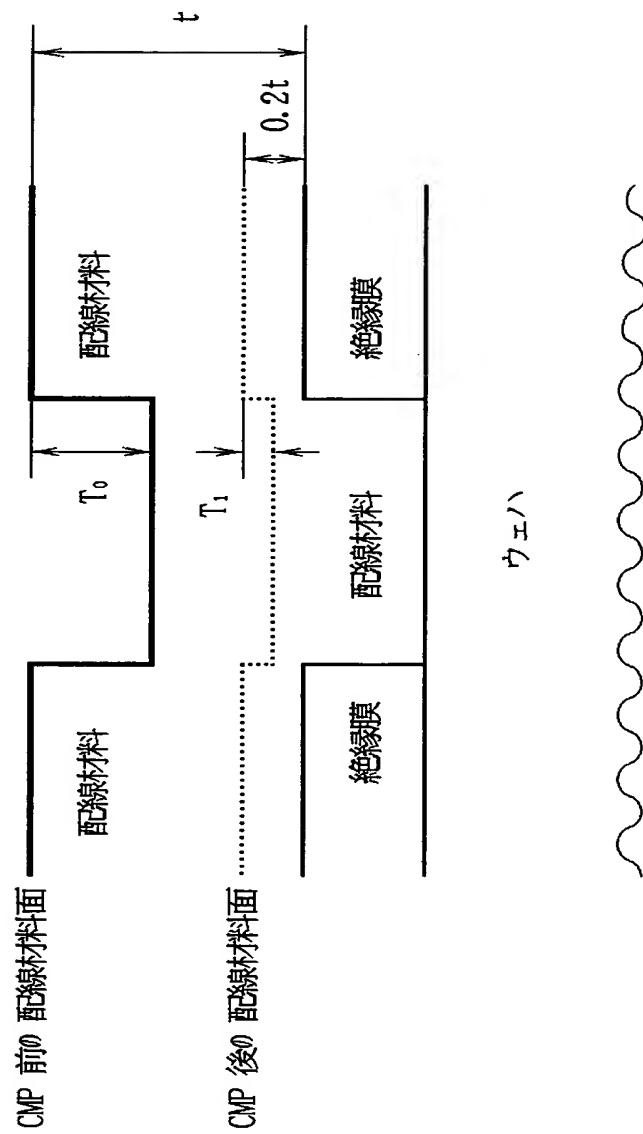
【図3】

比較例1の化学機械研磨用水系分散体を用いて研磨した場合の被研磨面の走査型電子顕微鏡写真である。

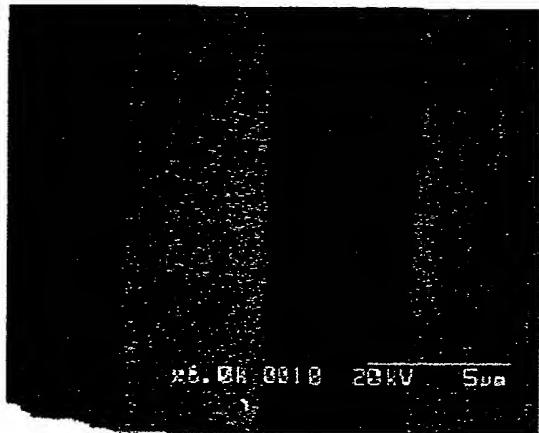
【書類名】

図面

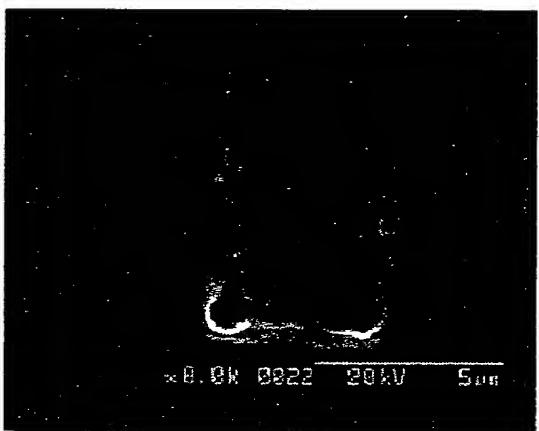
【図1】



【図2】



【図3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 (1) 研磨パッドの劣化が抑えられる、(2) 被研磨面の孔食の発生が抑制される、(3) 被研磨面の段差が平坦化される、のうちの少なくとも1種の作用を有する有機化合物を含有する化学機械研磨用水系分散体を提供する。

【解決手段】 シリカ、アルミナ等の無機砥粒、或いは有機無機複合粒子からなる砥粒と、上記の特定の作用を有する有機化合物と、水とを含有する化学機械研磨用水系分散体を得る。この有機化合物としては、ビピリジル、ビフェノール、ビニルピリジン、サリチルアルドキシム、及び7-ヒドロキシ-5-メチル-1,3,4-トリアザインドリジン、2-アミノ-1,3,4-チアジアゾール等の複素五員環を有し、骨格を形成するベンゼン環を有さず、官能基を有する複素環化合物等が挙げられる。これらの有機化合物は1種のみを使用してもよいし、2種以上を併用することもできる。

【選択図】 図2

出願人履歴情報

識別番号 [000004178]

1. 変更年月日 1997年12月10日

[変更理由] 名称変更

住 所 東京都中央区築地2丁目11番24号

氏 名 ジェイエスアール株式会社